

Family list

12 family members for:

JP60120753

Derived from 8 applications.

- 1 **SILIKONKAUTSCHUK ALS MODIFIZIERUNGSMITTEL FUER
POLYARYLENSULFIDE**
Publication Info: **AT51642T T** - 1990-04-15
- 2 **RUBBERY COMPOUNDS AS MODIFIERS FOR POLY(ARYLENE
SULFIDE)**
Publication info: **CA1225185 A1** - 1987-08-04
- 3 **Rubbery compounds as modifiers for poly(arylene sulfide)**
Publication info: **DE3481846D D1** - 1990-05-10
- 4 **Silicone rubber as modifier for Poly(Arylene Sulfide)**
Publication info: **EP0142825 A2** - 1985-05-29
EP0142825 A3 - 1985-11-21
EP0142825 B1 - 1990-04-04
- 5 **Rubbery compounds as modifiers for poly(arylene sulfide)**
Publication info: **EP0316019 A2** - 1989-05-17
EP0316019 A3 - 1989-11-08
- 6 **FORMING COMPOSITION**
Publication info: **JP4064548B B** - 1992-10-15
JP60120753 A - 1985-06-28
- 7 **Rubbery compounds as modifiers for poly(arylene sulfide)**
Publication info: **US4581411 A** - 1986-04-08
- 8 **Rubbery compounds as modifiers for poly(arylene sulfide)**
Publication info: **US4888390 A** - 1989-12-19

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-120753

⑪ Int. Cl.⁴
C 08 L 81/02
//C 08 L 81/02
21:00

識別記号

庁内整理番号
7342-4J

⑬ 公開 昭和60年(1985)6月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 成形用組成物

⑮ 特 願 昭59-241571

⑯ 出 願 昭59(1984)11月15日

優先権主張 ⑰ 1983年11月17日 ⑱ 米国(US) ⑲ 552884

⑳ 発 明 者 ウィリアム ハーバー アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスビル, エス. イ
ト ビーバー ー, イースト ビーエル, 5624

㉑ 発 明 者 イエオン フォング アメリカ合衆国サウスカロライナ州ジョンソンビル, ビ
リアング ー, オー, ボックス 188, ウエルマン インダストリー
ズ, インコーポレーテッド 気付

㉒ 出 願 人 フィリップス ペトロ アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスビル (番地なし)
リユーム コンパニー

㉓ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

成形用組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ポリ(アリーレンサルファイド)と、シリコーンゴム、エチレン-アクリルゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴムおよびポリ(ブチルアクリレート)ゴムから本質的に成る群から選ばれる重合体ゴムとが含まれ、該重合体ゴムが衝撃強さおよび(または)亀裂抵抗を改善させる量で含まれていることを特徴とする成形用組成物。

(2) 前記の重合体ゴムの量が、前記の組成物の約0.1~約40重量%の範囲内である特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

(3) 前記の重合体ゴムが、シリコーンゴムである特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

(4) 前記のシリコーンゴムの量が、前記の全組成物の約0.5~約10重量%の範囲内である特許請求の範囲第3項に記載の組成物。

(5) 前記の重合体ゴムが、エチレン-アクリルゴムである特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

(6) 前記のエチレン-アクリルゴムの量が、全組成物の約0.5~約15重量%の範囲内である特許請求の範囲第5項に記載の組成物。

(7) 前記の重合体ゴムが、エチレン-プロピレンゴムである特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

(8) 前記のエチレン-プロピレンゴムの量が、全組成物の約0.5~約15重量%の範囲内である特許請求の範囲第7項に記載の組成物。

(9) 前記の重合体ゴムが、ポリ(ブチルアクリレート)ゴムである特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

(10) 前記のポリ(ブチルアクリレート)ゴムの量が、全組成物の約0.5~約25重量%の範囲内である特許請求の範囲第9項に記載の組成物。

(11) 前記の重合体ゴムが、エチレン-プロピレン-ジエンゴムである特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

(12) 前記のエチレン-プロピレン-ジエンゴムの

量が、全組成物の約0.5～約25重量%の範囲内である特許請求の範囲第11項に記載の組成物。

03 全組成物の約3重量%までの有機シランも含まれる特許請求の範囲第3項に記載の組成物。

04 全組成物の約2重量%までの有機シランも含まれる特許請求の範囲第9項に記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明の背景

本発明は、ポリ(アリーレンサルファイド)を含有する組成物に関する。本発明の一態様では、ポリ(アリーレンサルファイド)を含有する成形用組成物に関する。本発明の他の態様では、衝撃強さおよび亀裂抵抗が改善されたポリ(アリーレンサルファイド)の組成物の製造方法に関する。

ポリ(アリーレンサルファイド)は、成形用組成物として有用であることは公知である。組成物の全体的な有用性を決定する上で重要な成形用組成物の特徴の中には耐衝撃性すなわち衝撃強さおよび亀裂抵抗がある。良好な衝撃強さを有する成形用組成物は、良好な衝撃強さが無い組成物の成

形物品が他の物体に衝突したとき割れたり、亀裂が入ったり破壊される傾向があるため使用できない多数の有用な物品の成形用に使用できる。亀裂抵抗は厚い物品の成形用に特に重要である。ポリ(アリーレンサルファイド)の衝撃強さおよび(または)亀裂抵抗は、ある種のゴム状重合体化合物を配合することによつて改善できることが見出された。若干のこれらのゴム状化合物を使用し、ある種の有機シランを添加する衝撃強さをさらに増加させることができる。

従つて、本発明の目的は、ポリ(アリーレンサルファイド)特にポリ(フェニレンサルファイド)を含有する組成物の衝撃強さおよび亀裂抵抗を改善させる方法を提供することである。本発明の他の目的は、改善された衝撃強さおよび亀裂抵抗を有するポリ(アリーレンサルファイド)特にポリ(フェニレンサルファイド)を含有する組成物を提供することである。本発明のさらに他の目的は、改善された衝撃強さと亀裂抵抗を有する成形物品を提供することである。

本発明の他の態様、目的および種々の長所は、本明細書並びに添付の特許請求の範囲を読むことによつて明らかになるであろう。

本発明の説明

本発明によつてポリ(アリーレンサルファイド)を含有する組成物に、シリコンゴム、エチレン-アクリルゴム、エチレンプロピレンコポリマーゴム、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマーゴムおよびポリ(ブチルアクリレート)ゴムから成る群から選ばれる重合体ゴムを衝撃強さおよび亀裂抵抗を改善させる量で添加することによつて前記の組成物の衝撃強さおよび亀裂抵抗を改善することができる。

本発明の一態様において、ポリ(フェニレンサルファイド)に、シリコンゴム、エチレン-アクリルゴム、エチレン-プロピレンコポリマーゴム、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマーゴムおよびポリ(ブチルアクリレート)ゴムから本質的に成る群の中から選ばれる重合体ゴムを衝撃強さおよび亀裂抵抗を改善させる量で混合す

ることによつてポリ(フェニレンサルファイド)を含有する組成物の衝撃強さおよび亀裂抵抗を改善させる方法が提供される。

本発明の態様において、ポリ(フェニレンサルファイド)と重合体ゴムを含有する組成物に有機シランを添加することによつて衝撃強さが増加する。

本組成物に使用されるポリ(フェニレンサルファイド)樹脂は、例えば1967年11月21日にジエームスT. エドモンズJr. (James T. Edmonds Jr.) およびハロルド ワイネ ヒル Jr. (Harold Wyne Hill Jr.) に発行された米国特許明細書第3,354,129号に示されている公知のポリマーである。この樹脂は、常態で固体物質であり未硬化または部分的に硬化された状態で、ASTM法D-1238-70(316℃および5kg荷重)による $\eta/10$ 分で示すメルトフローは、約10～約10,000、さらに好ましくは約20～約3500の範囲である、現在のところ好ましい樹脂はPPSと略称されるポリ(フェニレ

ンサルファイド)である。

本発明に使用される重合体ゴムは、ポリ(フェニレンサルファイド)に約0.1〜約40重量%、好ましくは約0.5〜約25重量%の量で混合されたときポリ(フェニレンサルファイド)の衝撃強さの改善に特に有効である。重合体ゴムの個々の種類は、下記に論議するようにさらに好ましい添加剤量の範囲がある。

本発明に有用なシリコンゴムは、水酸基を末端基とするジアリールシラン/ジアルキルシランである。シリコンゴム添加剤は、最も好ましくは組成物の約0.5〜約10重量%の量で使用される。

本発明に有用なエチレン-アクリルゴムは、部分的に加水分解されているエチレン-アルキルアクリレートコポリマーである。エチレン-アクリルゴムは、最も好ましくは組成物の約0.5〜約15重量%の量で使用される。

本発明に有用なエチレン-プロピレンゴムは、最も好ましくは組成物の約0.5〜約15重量%の

量で使用される。任意のゴム状エチレン-プロピレンコポリマーは本発明の範囲内にあると見做される。

エチレン-プロピレン-ジエンゴム状ターポリマーは、最も好ましくは組成物の約0.5〜約25重量%の量で使用される。任意のエチレン-プロピレン-ジエンゴム状ターポリマーは本発明の範囲内にあると見做される。

本発明に有用なポリ(ブチルアクリレート)ゴムは、水酸基官能価を有する高分子量のブチルアクリレートを基剤とするゴムである。ポリ(ブチルアクリレート)ゴムは、最も好ましくは組成物の約0.5〜約25重量%の量で使用される。

シリコンゴムまたはポリ(ブチルアクリレート)ゴムのいずれかを使用するときは、全組成物の約3重量%まで、好ましくは全組成物の約0.1〜約2重量%の有機シランを使用するとその組成物の衝撃強さをさらに増加させることが見出されている。

本発明に有用な有機シランは、アルキルまたは

置換されたアルキルトリアルコキシシランである。繊維またはビーズの形態のガラスのような強化材、シリカ、クレイ、タルク、炭酸カルシウムなどのよう充填剤、炭酸リチウムまたはN、N-アルケンピス(アルカンアミド)、炭素原子10〜30個を有する飽和脂肪酸のグリセライドまたはホスフェート化グリセライド、飽和脂肪酸から誘導されるモノ-およびジ-アルカノールアミド、長鎖飽和脂肪酸および長鎖脂肪族アルコールのエステルの中から選ばれる油またはワキシーな化合物のような加工助剤、およびカーボンブラック、二酸化チタン、硫化カドミウム、カドミウムスルホセレンアミド、フタロシアニンブルー、酸化鉄などが含まれる着色剤から選ばれる他の添加剤を含む組成物も本発明の範囲内である。

本発明の組成物の製造の場合、添加の順序は重要でなく、成分の混合に任意の方法を使用することができるが乾燥成分の場合は、混転混合し、次いで押出し、粉砕して均質の粉末にするのが好ましい。この粉末を予熱して成形する。

次の実施例を本発明の説明のために示すが説明のためであつて制約されると解釈すべきではない。

実施例1

本実施例では、本明細書でPPSと呼ぶポリ(p-フェニレンサルファイド)の衝撃強さに及ぼすシリコンゴムの効果を説明する。本実施例では、また次のように被験試料の調製および評価の一般的方法を説明する：900gのPPS(MRO 3、フィリップスペトロリウム社製、ASTM法D1238により600°F(316°C)、5kg荷重で測定して20〜65g/10分のメルトフローを有する)およびウィリーミル(Wiley mill)で予め粉砕した100gのシリコンゴム(PSW 1049、ペトラツチシステム社製)を混転ミキサー中、室温で約5分混合した。混合物を600°F(316°C)でデイビス(Davis)標準押出機から押出し、板状または粗粉状に粉砕し、350°F(177°C)の炉中で3時間乾燥させ、ニューブリテン(New Britain)成形機(バレル600°F、金型275°F)を使用し5インチ×1インチ×0.125

インテの被験試料に成形した。ノッチ付およびノッチなし試料についてASTM D 256試験法によつてアイゾット衝撃強さを測定した。

一般に4個の試験を行い、その結果を平均した。2種の異なる種類の有機シランを含み、種々の濃度のシリコーンゴムで試験を繰返した。添加剤なしのPPSだけの対照についても試験を行つた。第I表に示すこれらの結果から5〜10重量%の間のシリコーンゴムの添加が、ノッチ付およびノッチなしの耐衝撃性を著しく増加させることが示されている(実験2および3)。このデータは、また有機シランの添加はある場合には衝撃強さを増加させ、ある場合には減少させるがいずれにしても一般にわずかなことを示している。

第 I 表

PPSの耐衝撃性に及ぼすシリコーンゴムの影響

成 分	実験	PPS 組 成 物					
		1	2	3	4	5	6
PPS ^a		1000	950	900	950	900	900
シリコーンゴム ^b		-	50	100	50	100	100
有機シランA ^c		-	-	-	1	2	-
有機シランB ^d		-	-	-	-	-	2
性能特性							
アニールした ^e							
衝撃強さ	J/M						
ノッチ付		49	66	72	67	80	77
ノッチなし		344	584	436	435	414	542

注:

- (a) MRO 3、フィリップス ペトロリウム社製である。
 (b) PSW、ベトラッチシステム社製である。基剤ポリマーは、15%ジフエニルシラン/

85%ジメチルシラン水酸基末端の共ポリマーであり、分子重量約600,000である。この基剤ポリマーに2部のヘキサメチルジシラン配合助剤を使用して325 m²/gの表面積を有する35部の充填剤を配合した。このゴムに1%の樹脂物質(2部のトリメチルクロシランと1部のエチルオルトシリケート)を混合した。

- (c) A-189、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ユニオンカーバイド社製である。
 (d) A-1100、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ユニオンカーバイド社製である。
 (e) 185〜195℃で2〜4時間熱した。

実施例 II

本実施例では任意のエチレン-アクリルゴムがPPSの耐衝撃性に及ぼす効果を説明する。シリコーンエラストマーをエチレン-アクリルゴムであるベーマック(Vamac) N-123に代えた以外

は実施例Iの方法を繰返した。第II表に示した結果からエチレン-アクリルゴムが耐衝撃性、特にアニールされないノッチ付では476 J/Mから1512 J/Mに増加したことが示されている。

第 II 表

PPSの耐衝撃性に及ぼすエチレン-アクリルゴムの影響

成 分	PPS 組 成 物	
	対 照	発 明
PPS ^a	1000	900
エチレン-アクリルゴム ^b	-	100
性能特性		
アニールした ^c		
衝撃強さ	J/M	
ノッチ付	49	71
ノッチなし	344	614
アニールしない		
衝撃強さ	J/M	
ノッチ付	41	78
ノッチなし	476	1512

注：(a) 第 I 表の脚注参照のこと。

(b) ベーマック N-123、デュポン社製の 100 部のエチレン/アクリルエラストマープラス 23 部のフュームドシリカである。

(c) 185～195℃で2～4時間熟した。

実施例 III

本実施例では、PPS の耐衝撃性および亀裂抵抗に及ぼすエチレン-プロピレンゴム状コポリマー (EPR) の効果を説明する。耐衝撃性に関しては、シリコンエラストマーをエチレン-プロピレンコポリマーであるエプシン (EPsyn) 7006 に代えた以外は実施例 I の方法を繰返した。第 III 表に示した結果からエチレン-プロピレンゴム状エラストマーが、PPS の耐衝撃性を 2 倍以上に、時には 3 倍にすることが分かる。

ガラス充填の PPS 組成物の亀裂抵抗に及ぼすエチレン-プロピレンゴムの影響は、56.75 重量%の PPS (メルトフロー 173、フィリップスベトロリウム社製)、40.00 重量%のガラス繊維、0.25 重量%の高密度ポリエチレン (BX 670、

フィリップスベトロリウム社製)、1.00 重量%の Li_2CO_3 、2.00 重量%の酸化鉄顔料 (デイベスブラウン 6623) から成る組成物を乾燥配合し、次いで被膜エチレン-プロピレンポリマーの種々の量を添加した。この組成物を実施例 I に記載のように直径 2 インチ×厚さ 0.5 インチの円板に押出した。周囲温度に冷却後この円板を 2 方法の一つでさらに加工した。1 方法では円板を厚さ 0.25 インチに円周状に切断し、400°F で 2 時間アニールし、周囲温度に 24～48 時間貯蔵し、肉眼で亀裂を観察した。かような円板 8 個を調製し、任意の程度の亀裂を示した円板の数値を記録した。別の方法では、この逆の方法を行った。すなわち、円板を最初にアニールし、次いで切断し、貯蔵して亀裂を検査した。この結果を第 IV 表に示したが、エチレン含量の程度、 $M_n \times 10^3$ 、およびムーニー粘度値の範囲の異なる各種類のエチレン-プロピレンゴムが PPS 組成物の亀裂抵抗を十分に改善させることを示している。このデータはまた、完全に亀裂を無くするために必要とす

るゴムの量は約 2 重量%であるが、1 重量%でも良好な亀裂抵抗があることを示している。メルトフローが異なり、組成物成分およびその量が相異なる PPS の場合にも十分な亀裂抵抗を得るに要するエチレンプロピレンゴムの量は変化するであろう。

第 III 表

PPS の耐衝撃性に及ぼすエチレン-プロピレンゴムの影響

成 分、g	PPS 組成物	
	対 照	発 明
PPS ^a	1000	900
エチレン-プロピレンコポリマー ^b	-	100
性能特性		
アニールした ^c		
衝撃強さ、J/M		
ノッチ付	49	104
ノッチなし	344	1160
アニールなし		
衝撃強さ、J/M		
ノッチ付	41	114
ノッチなし	476	1702

注：(a) 第 I 表の脚注 a を参照。

(b) エチレン-プロピレンコポリマー、エプシン 7006 であり、62～68 モル%のエチレン、 $M_n \times 10^3 = 50 \sim 60$ 、ムーニー粘度 70 (ML-8 250°F において) であり、コポリマーラバーアンドケミカル社製である。

(c) 185～195℃で2～4時間熟した。

第 IV 表
ガラス充填 PPS の衝撃抵抗に及ぼすエチレン-プロピレンゴムの影響

試験名	エチレン-プロピレンゴム		エチレン-プロピレンゴム		亀裂 (8 試料のうち 亀裂した数)	
	重量%	モル%	Max10 ³	ML-8 250 [°] F	切断後 アニールした	切断した
1. なし (対照)	0	-	-	-	8	8
2. エチレン (Etylen)	1	62-68	50-60	70	2	3
3. エチレン ^b	2	62-68	50-60	70	0	0
4. エチレン ^b	3	62-68	50-60	70	0	0
5. エチレン ^b	3	>68	40-50	40	2	0
6. ビスチレン (Vistalon)	3	75	-	45-55 ^e	0	0
7. エポカー (Epcar)	3	70±3	56	60±6	0	0

4) に増加するに伴つて増加することを示している。このデータはまた、有機シラン (1 重量%) がブチルアクリレート性能を促進させることを示している。少量のブチルアクリレートゴム (5%) だけを PPS に添加したとき、引張強さ、曲げ弾性率および曲げ強さのような他の性質が有機シランが存在すると特に向上するようである (実験 3 と 2 および 1 とを比較されたい)。ブチルアクリレートの量が 25% に増加すると、これらの強度は減少する (実験 3 と実験 4、5 を参照されたい)。

- 注: (a) メルトフロー 173、フィリップスベトロリウム社から入手できる。
(b) ラバーアンドケミカル社から入手できるコポリマーである。
(c) エキソケミカルスアメリカス社から入手できる。
(d) ポリザール (Polysar) 社から入手できる。
(e) 260[°]F における ML-1。
(f) 円板のスプルー側である。

実施例 IV

本実施例では、所望により有機シランを使用する場合と使用しない場合に PPS の耐衝撃性に及ぼすポリ (ブチルアクリレート) ゴムの効果を説明する。シリコンエラストマーをポリ (ブチルアクリレート) ゴムであるハイカー (HYCAR) 4004 に代えた以外は実施例 I に記載の方法を繰返した。第 V 表に示した結果は、PPS の耐衝撃強さの著しい増加、特にポリ (ブチルアクリレート) ゴムの量が 5% (実験 2) から 25% (実験

第 V 表

PPS の耐衝撃性に及ぼすポリ (ブチルアクリレート) ゴムの影響

成分、g	実験 1	2	3	4	5
PPS ^a	1000	950	950	750	750
ゴム ^b	-	50	50	250	250
有機シラン ^c	-	-	10	-	10
性能特性 ^d					
アニールした ^e					
曲げ弾性率, MPa	3282	3146	3620	1864	1842
曲げ強さ, MPa	120	109	127	67	68
引張強さ, MPa	82	71	83	59	57
衝撃強さ, J/M					
ノッチ付	49	53	50	64	88
ノッチなし	344	304	411	798	1097
熱変形, °C	110	108	108	102	102
アニールせず					
曲げ弾性率, MPa	2814	2681	3094	1732	1663
曲げ強さ, MPa	105	91	105	47	51
引張強さ, MPa	60	52	72	47	49
衝撃強さ, J/M					
ノッチ付	41	51	44	74	111
ノッチなし	476	351	427	824	1005
熱変形, °C	79	76	78	74	75

注、(a) 第 I 表の脚注 a を参照。

(b) ハイカー 4004、B.F.グッドリッチ社から販売されている水酸基官能基を有するブチルアクリレートを基剤とする高分子量ポリマーである。

(c) A1100、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ユニオンカーバイド社製である。

(d) 次の試験法による試験である。

曲げ弾性率、曲げ強さは ASTM D 790 による引張強さ ASTM D 636 による。

アイソッド衝撃強さ ASTM D 256 による。

熱変形、°C ASTM D 648 による。

(e) 185~195°C で 2~4 時間熱した。

実施例 V

本実施例では、PPB の耐衝撃性および亀裂抵抗に及ぼすエチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM) の効果を説明する。耐衝撃性ならびに亀裂抵抗の両者は、前記と同様な方法で試料調製および評価を行った。第 VI 表に示した結果からエ

チレン-プロピレン-ジエンゴム状エラストマーは PPB の耐衝撃性が著しく改善させることを示している。同様に第 VII に示した結果から、エチレン-プロピレン-ジエンゴム状エラストマーは、一般に成形した PPB 組成物のすべての亀裂をなくすることを示している。

第 VI 表

PPB の耐衝撃性に及ぼすエチレン-プロピレン-ジエンゴムの影響

組成物: g	PPB 組成物	
	1	2
PPB ^a	1000	900
エチレン-プロピレン-ジエンゴム A ^b	-	100
性能特性:		
アニールした ^d		
衝撃強さ		
ノッチ付	35	60
ノッチなし	294	352

注: (a) 第 I 表の脚注参照

(b) エチレン-プロピレン-ヘキサジエンゴム状ポリマーであり、デュポン社から入手できるノルデル (Nardel) 2722 である。

第 VII 表

PPB の亀裂抵抗に及ぼすエチレン-プロピレン-ジエンゴムの影響

組成物:	重量%	PPB ^a
	55.10	
	38.84	ガラス繊維
	0.24	BX 670 (高密度ポリエチレン)
	0.97	Li ₂ SO ₃
	1.94	顔料
	2.91	エチレン-プロピレン-ジエンゴム
亀裂(試験した8個のうち亀裂を生じた円板数) ^d		
切断後アニールした	アニール後切断した	
1. なし (対照)	8	8
2. エチレン-プロピレン-ジエンゴム A ^b	0	0
3. エチレン-プロピレン-ジエンゴム A ^b C	1	0

- 注、(a) フィリップペトロリウム社からのメルト
フロー173のPP8である。
- (b) ジエン部が、1分子当り5個の二重結合
を有するエチリデン-ノルボルネンであり、
コポリマーラパーアンドケミカル社からエ
プシン2506の商標名で入手できる。
- (c) ジエン部が、ヘキサジエンであり、デュ
ボン社から商標名ノルデル2722として
入手できる。
- (d) 円板のスプルー側である。

代理人 浅 村 皓